

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-194834
(43)Date of publication of application : 12.11.1983

(51)Int.Cl. C07C 49/403
C07C 45/82
C07C 45/86

(21)Application number : 57-103110 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
(22)Date of filing : 17.06.1982 (72)Inventor : KOMATSUBARA YUKIO
KUDOU TOMOYA

(54) PURIFICATION OF CYCLOHEXANONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a constitutional component for ink for ink jetting recording, not producing adipic acid, etc., by adding an antioxidant to cyclohexanone, subjecting it to distillation under reduced pressure in an inert gas atmosphere so that cyclohexanone is purified.

CONSTITUTION: An antioxidant is added to cyclohexanone on the market, and the mixture is distilled in an inert gas atmosphere such as N2 under reduced pressure, preferably ≤100mmHg, so that cyclohexanone is purified, to give cyclohexanone having ≤10µg/ml active oxygen content, slightly producing an acidic substance such as adipic acid, etc. A phenolic compound and an amine-based compound are used as the antioxidant. 2,4,6-Tri-tert-butylphenol, etc. is used as the phenolic compound, and phenyl- α -naphthylamine, etc. as the amino-based compound. The amount of the antioxidant is preferably 0.05wt% based on cyclohexanone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—194834

⑫ Int. Cl.³
C 07 C 49/403
45/82
45/86

識別記号

厅内整理番号
7824—4H
7824—4H
7824—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ シクロヘキサンの精製方法

⑮ 特 願 昭57—103110
⑯ 出 願 昭57(1982) 5月10日
⑰ 特 願 昭57—76588の分割
⑱ 発明者 小松原幸雄
茅ヶ崎市松ヶ丘2丁目2番地58

—104号
⑲ 発明者 工藤知哉
神奈川県高座郡寒川町一之宮23
74—2
⑳ 出願人 東京応化工業株式会社
川崎市中原区中丸子150番地
㉑ 代理人 弁理士 井坂實夫

明細書

1. 発明の名称

シクロヘキサンの精製方法

2. 特許請求の範囲

シクロヘキサンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中において減圧蒸留することを特徴とするシクロヘキサンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はシクロヘキサンの精製方法に関するものである。詳しくいえば本発明は、酸素の作用を受けてもアジピン酸などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサンを得る方法に関するものである。

(発明の技術的背景)

高沸点溶剤としてしばしば使用される市販のシクロヘキサンは、空気と接触することによって酸化されてローバレリアン酸、アジピン酸、ローカブロン酸などを生成する傾向がある。こうしてアジピン酸などの酸性物質を含有するにいたつた

シクロヘキサンは、その本来の使用目的に對して障害を及ぼすことがある。たとえばインクジェット記録用インクの構成々分として市販のシクロヘキサンを使用すると、該インクの貯蔵中あるいは使用中にシクロヘキサンが酸化されてアジピン酸などの酸性物質を生成し、こうして生成したアジピン酸などの酸性物質は、インク中に導電性物質として配合されている無機塩と反応してアジピン酸塩などを形成し、このアジピン酸塩などが不溶解性であるために析出する。析出したアジピン酸塩などは、インク循環系中においてインクの円滑な流れを阻害し、印字品質の悪化を招来する。

(先行技術)

上記のとおりであるから、アジピン酸などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサンの出現が待望されていたのであるが、そのようなシクロヘキサンを得る方法は未だ公開されていない。

(発明の目的)

発明者らは前記の現況に立脚して、アジピン酸

などの酸性物質を生成しにくいシクロヘキサンノンを得る方法を開発することを目的として研究し、本発明に到達した。

(発明の構成)

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、活性酸素含有量が $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下のシクロヘキサンノンであれば酸素と接触してもアジピン酸などの酸性物質を生成する傾向が極度に小さく、したがつてインクジェット記録用インクを構成するために適当であること、およびこのようなシクロヘキサンノンは、市販のシクロヘキサンノンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中で減圧蒸留すれば得られることを知得した。

したがつて本発明は、市販のシクロヘキサンノンに酸化防止剤を添加し、この混合物を不活性ガス雰囲気中で減圧蒸留することによつて、活性酸素含有量が $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下であるシクロヘキサンノンを得る方法である。

本発明の構成および関連事項について以下に詳説する。

-3-

本発明の方法において用いられる不活性ガスとしては、通常知られている窒素、ヘリウム、アルゴン、キセノンなどのガスを使用することができるが、工業的に使用する場合には窒素が好適である。

(酸化防止剤)

本発明において使用することのできる酸化防止剤には、フェノール系化合物とアミン系化合物がある。

フェノール系化合物としては $2,6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチル}-4-\alpha\text{-メチルフェノール}$ 、 $2,4,6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチルフェノール}$ 、ステレン化フェノールなどのアルキルフェノール類、 $2,2'-\alpha\text{-メチレン-}\beta\text{-ビス-(4-\alpha\text{-メチル-6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチルフェノール})}$ 、ビスフェノールA、 $4,4'-\alpha\text{-ブチリデン-}\beta\text{-ビス(6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチル-3-\alpha\text{-メチル)フェノール}}$ 、 $1,1-\beta\text{-ビス-(4-\alpha\text{-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン}$ などのモノアルキレンジアルキルフェノール類、 $2,6-\beta\text{-ビス-(2-\alpha\text{-ヒドロキシ-3-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチル-5-\alpha\text{-メチル)フェノール}}$

(活性酸素)

本発明におけるシクロヘキサンノン中の活性酸素含有量とは、下記の測定方法および計算式にしたがつて計算される数値である。

容量 50 ml の活栓付き三角フラスコにあらかじめ入れた酢酸-クロロホルム(2+1) 35 ml 中に、試料(シクロヘキサンノン) 2 ml を添加し、次に50%ヨウ化カリウム水溶液 0.2 ml を添加した後、フラスコの気相部を遊離ガスで置換し、密栓して30分間室温で放置する。放置後 100 ml ピーカーに液を移し、メタノール 30 ml を加えた後、N/100チオ硫酸ソーダにより滴定して遊離されたヨウ素量を求める。シクロヘキサンノン 2 ml 中に含有される活性酸素量は次式により計算される。

$$\text{活性酸素含有量} (\mu\text{g}) = 80 \times f \times (\Lambda - B)$$

ただし上式中の文字は、下記の意味を有する。

f: N/100チオ硫酸ソーダ溶液の力価

A: 滴定に要したN/100チオ硫酸ソーダ溶液(ml)

B: 空試験の滴定に要したN/100チオ硫酸ソーダ溶液
(不活性ガス)

-4-

-メチルベンジル)-4-メチルフェノールなどのジアルキレントリアルキルフェノール類、 $2,2'-\beta\text{-ビス-(4-\alpha\text{-メチル-6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチルフェノール)}$ 、 $4,4'-\beta\text{-ビス-(3-\alpha\text{-メチル-6-\beta\text{-tert-}\alpha\text{-ブチルフェノール)}$ などのビスフェノールモノサルトイド類を挙げることができる。

アミン系化合物としてはフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル- p -フェニレンジアミン、N,N'-ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル- p -フェニレンジアミン、 p -ヒドロキシフェニル- β -ナフチルアミン、 p -ヒドロキシフェニル- β -ナフチルアミン、 $2,2,4-\text{トリメチル-1,2-\beta\text{-ヒドロキノリン}$ などを挙げることができる。

これらの酸化防止剤は単独または混合して使用することができるが、シクロヘキサンノンに対して少なくとも0.05重量%添加することが望ましく0.5重量%以上添加した場合には、その効果は飽

-5-

-208-

-6-

和状態となるので多量に添加する必要はない。

(蒸留条件)

シクロヘキサンの沸点は155.6°Cであるので、蒸留のときには減圧下で蒸留することが望ましく、100°C以下にして蒸留できるよう100mmHg程度以下に減圧することが好ましい。

(実施例および比較例)

本発明をさらに理解しやすくするために、本発明の実施例および比較のための比較例を以下に記述するが、下記の実施例は本発明を制限するものではない。

実施例1

20mlの蒸留フラスコに市販のシクロヘキサン（東亜合成化学工業株式会社製）15.5Kg、酸化防止剤の2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール23gを入れ、窒素ガスを導入し、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換し、15mmHgにて減圧蒸留した。

その結果、シクロヘキサンの活性酸素含有量を26μg/mlから3μg/mlに降下させることができ

きた。

実施例2

実施例1と同じシクロヘキサン17Kgに2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール20gを添加して、その混合物を実施例1に準じて減圧蒸留した。蒸留条件および活性酸素含有量を後記第1表中の実験番号1の行に示す。活性酸素含有量は4μg/mlまで減少した。

比較例1

前記の実施例1および実施例2において使用した市販のシクロヘキサンを蒸留しないで、そのまま活性酸素含有量を測定した。その結果を第1表中の実験番号2の行に示す。活性酸素含有量は26μg/mlであつた。

比較例2

実施例1において使用したのと同じシクロヘキサンに酸化防止剤を添加しないで、窒素気流中で15mmHgのもとで90°Cまでに留出する留分を集めた。この留分の活性酸素含有量は、第1表中の実験番号3の行に示すとおり17μg/mlであつた。

-7-

あつた。

比較例3

実施例2において使用したのと同じシクロヘキサンに酸化防止剤を添加しない以外は実施例2と同様に処理し、留出したシクロヘキサンの活性酸素含有量を測定したところ、第1表中の実験番号4の行に示すとおり15μg/mlであつた。

-8-

実験番号	蒸留方法	滴定		空試験滴定量	活性酸素含有量 計算式	活性酸素含有量
		1	2			
1	窒素中BHTを 入れ15°Cまで 蒸留15mmHg	0.30ml	0.40ml	0.25ml	80×1×(0.35-0.25)/2	4μg/ml
2	未蒸留品	0.90ml	0.90ml	0.25ml	80×1×(0.90-0.25)/2	26μg/ml
3	窒素中90°C まで蒸留 15mmHg	0.60ml	0.75ml	0.675ml	80×1×(0.675-0.25)/2	17μg/ml
4	窒素中75°C まで蒸留 15mmHg	0.60ml	0.65ml	0.25ml	80×1×(0.625-0.25)/2	15μg/ml

(注) 第1表中のBHTは、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノールを意味する。

(参考例)

本発明によつて得られた精製シクロヘキサンノンを使用して構成したインクジェット記録用インクと、市販のシクロヘキサンノンを使用して構成したインクジェット記録用インクについて、それらの性能を比較した。

参考例において使用した素材は、次のとおりである。

(1) 溶 剤

シクロヘキサンノン	東亜合成化学工業株製
エタノール	今津薬品株製

(2) バインダー

スミライトレジン PR-51369F	住友ジユレズ株製
--------------------	----------

(3) 導電性附与剤

チオシアノ酸ナトリウム	純正化学株製
硝酸リチウム	関東化学株製

(4) 染 料

オイルブラックHBB	オリエント化学工業株製
------------	-------------

(5) 界面活性剤

信越シリコーンKp-340	信越化学工業株製
---------------	----------

-11-

第 2 表

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
溶 剤	シクロヘキサンノン	60	60	60
	エタノール	33	33	34
バインダー	スミライトレジン	4	4	4
	PR-51369F			4
導電性 附与剤	チオシアノ酸ナトリウム	0	0	0.9
	硝酸リチウム	1.9	1.9	0
染 料	オイルブラックHBB	1	1	1
				1
界 面 活性剤	信越シリコーン	0.1	0.1	0.1
	Kp-340			0.1
用いたシクロヘキサンノンの活性酸素含有量($\mu g/ml$)	26	3	26	3
アソビン酸塩の存在	6ヶ月後 析出	1年後 なし	6ヶ月後 析出	1年後 なし

上記素材を第2表に示す組成に従つて配合して溶解後、フロロボアフィルター（孔径2mm、住友電工株製）で済過し、4種のインクジェット記録用インクを調製した。表中の配合量の数値は重量部である。

表中、参考例1および参考例3は未処理のシクロヘキサンノンを使用し、参考例2および参考例4は、酸化防止剤を添加し、密閉雰囲気中で減圧蒸留したシクロヘキサンノンを使用した。

-12-

参考例2のインクジェット記録用インクを、日立IJプリンター（P-610型）に適用して、長期安定性テストを行つたが、循環系をつまらせることがなく、印字品質においても非常に良好な結果を得た。参考例4のインクジェット記録用インクについても同様のテストをして、同様の結果を得た。

(発明の効果)

上記の実施例および比較例によつて理解されるように、本発明の精製方法によればシクロヘキサンノン中の活性酸素含有量を $10 \mu g/ml$ 以下に低下させることができ、ひいては本発明によつて得られるシクロヘキサンノンを使用すれば、長期間にわたつて安定性を保持するインクジェット記録用インクを製造することができる。

出願人 東京応化工業株式会社

代理人 弁理士 井坂 實夫